


others: (2)

**SURFACTANT CONTAINING MALIC ACID MONOAMIDE MIXTURE,  
AND DETERGENT COMPOSITION**

Patent Number: JP2000026888  
Publication date: 2000-01-25  
Inventor(s): ICHIKAWA CHIAKI; MATSUO TAKAO; TOMIDOKORO SUSUMU  
Applicant(s):: LION CORP  
Requested Patent:  JP2000026888 (JP00026888)  
Application Number: JP19980200930 19980715  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C11D1/28 ; B01F17/22  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a malic acid monoamide mixture which is excellent as a surfactant or a detergent compsn. and comprises an  $\alpha$ -isomer and a  $\beta$ -isomer in a specified wt. ratio.

**SOLUTION:** A surfactant contg. a malic acid monamide mixture comprising an  $\alpha$ -isomer of formula I and a  $\beta$ -isomer of formula II in a wt. ratio of (90/10)-(2/98), pref. (75/25)-(2/98), is obtd. by subjecting malic acid and a prim. amine to imidization and then to ring-opening monoamidation. The surfactant is compounded in an amt. of 0.5-70 wt.% in the case of a liq. detergent compsn., 0.5-40 wt.% in the case of a powdery detergent compsn., 0.5-60 wt.% in the case a gelled detergent compsn., and 1-100 wt.% in the case of a solid detergent compsn. In the formulas, R1 is H or acetyl; R2 is a 6-24C hydrocarbon group; R3 is H or a 1-18C hydrocarbon group; and M is an alkali or alkaline earth metal, an ammonium ion, or an org. ammonium ion.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26888

(P 2 0 0 0 - 2 6 8 8 8 A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000. 1. 25)

(5i) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C11D 1/28		C11D 1/28	4C083
B01F 17/22		B01F 17/22	4D077
// A61K 7/075		A61K 7/075	4H003
7/50		7/50	4H006
C07C235/06		C07C235/06	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-200930	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22) 出願日	平成10年7月15日 (1998. 7. 15)	(72) 発明者	市川 千昭 東京都墨田区本所一丁目3番7号ライオン 株式会社内
		(72) 発明者	松尾 隆雄 東京都墨田区本所一丁目3番7号ライオン 株式会社内
		(74) 代理人	100095555 弁理士 池内 寛幸 (外 2 名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リンゴ酸モノアミド類混合物を含有する界面活性剤及び洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 界面活性剤及び洗浄剤組成物として優れたリンゴ酸モノアミド類を提供することを目的とする。

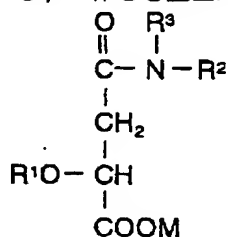
【解決手段】 洗浄剤組成物において、 $\alpha$ -体と $\beta$ -体とを重量比で $\alpha$ -体/ $\beta$ -体=90/10~2/98の割合で含むリンゴ酸モノアミド類混合物を含有する界面活性剤を含ませる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で表される $\alpha$ -体と下記の一般式(2)で表される $\beta$ -体とを重量比で $\alpha$ -



(1)

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はアセチル基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数6～24の炭化水素基を示し、 $\text{R}^3$  は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、 $\text{M}$ は水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウムイオンを示す)

【請求項2】 請求項1に記載の界面活性剤を含有する洗浄剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

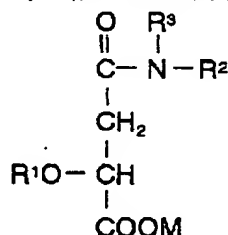
## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なリンゴ酸モノアミド類混合物を含有する界面活性剤及びそれを用いた洗浄剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リンゴ酸モノアミド類は、天然物骨格を有するマイルドな界面活性剤として、洗浄剤、化粧品、医薬等に使用される非常に有用な製品である。

【0003】 リンゴ酸モノアミド類を使用した界面活性剤及び洗浄剤としては、英国特許1376985号公報、特開平8-291123号公報において開示されて

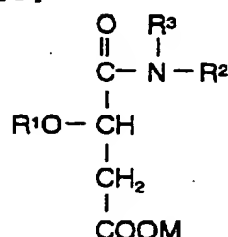


(1)

【0007】 (式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はアセチル基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数6～24の炭化水素基を示し、 $\text{R}^3$  は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、 $\text{M}$ は水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウムイオンを示す)

体/ $\beta$ -体=90/10～2/98の割合で含むリンゴ酸モノアミド類混合物を含有する界面活性剤。

## 【化1】



(2)

いるが、特に、 $\alpha$ -体と $\beta$ -体が適切な割合で混合されている場合に高い品質を示す。しかしながら、英国特許1376985号公報、特開平8-291123号公報においては、 $\alpha$ -体と $\beta$ -体の比率を特定した記述はない。

## 【0004】

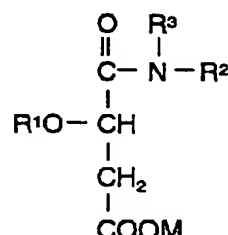
【発明が解決しようとしている課題】 本発明は、界面活性剤及び洗浄剤組成物として優れたリンゴ酸モノアミド類を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために、本発明の界面活性剤は、下記の一般式(1)で表される $\alpha$ -体と下記の一般式(2)で表される $\beta$ -体とを重量比で $\alpha$ -体/ $\beta$ -体=90/10～2/98の割合で含むリンゴ酸モノアミド類混合物を含有することを特徴とする。

## 【0006】

## 【化2】



(2)

【0008】 さらに、本発明の洗浄剤組成物は、上記の界面活性剤を含有することを特徴する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の界面活性剤におけるリンゴ酸モノアミド類混合物は、上記の一般式(1)で表される $\alpha$ -体と上記の一般式(2)で表される $\beta$ -体とを

含有する。

【0010】尚、 $\alpha$ -体、 $\beta$ -体とは、上記の一般式(1)及び(2)で示されるように、カルボキシル基基準の置換基の位置により、区別したものである。

【0011】 $\alpha$ -体と $\beta$ -体との配合割合は、重量比で $\alpha$ -体/ $\beta$ -体=90/10~2/98、好ましくは75/25~2/98、さらに好ましくは50/50~2/98の割合で含有する。

【0012】上記の割合で含有することによって、界面活性剤として溶解性及びすすぎ性の点で優れたものとなり、 $\beta$ 体の含有割合が増すにつれて、クラフト点が下降し、室温付近において高い溶解性を示すようになる。

【0013】尚、 $\alpha$ -体の配合割合が $\beta$ -体に比べて少ないリンゴ酸モノアミド類混合物は、 $\beta$ -体が多い混合物に比べて上記の点において劣るが、溶解温度が低くなり、溶解性及び製品の低温安定性の点で有利な特徴を示す。

【0014】 $\alpha$ -体と $\beta$ -体との配合割合が、 $\alpha$ -体/ $\beta$ -体=90/10を超える場合には、溶解性が低下し、逆に $\alpha$ -体/ $\beta$ -体=2/98未満となる場合にも、溶解性が低下する。

【0015】本発明で用いられる $\alpha$ -体と $\beta$ -体において、一般式(1)中の $R^1$ としてはヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル(ラウリル)、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル(ステアリル)、オクタデセニル(オレイル)、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル等のアルキル基又はアルケニル基等や、これらの混合物である植物油、動物油由来の炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、溶解性の点で、炭素数6~18のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。

【0016】 $R^1$ の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル(ラウリル)、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル(ステアリル)、オクタデセニル(オレイル)等のアルキル基又はアルケニル基等や、これらの混合物である植物油、動物油由来の炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、溶解性の点で、炭素数1~6のアルキル基が好ましい。

【0017】リンゴ酸モノアミド類を塩の形態で用いる場合には、中和塩としては、カリウム、ナトリウム等のアルカリ土類金属、ジエタノールアミンやトリエタノールアミン等のアルカノールアミンが好ましい。

【0018】本発明におけるリンゴ酸モノアミド類の製造方法としては、例えば、リンゴ酸と第一アミンとを原料とし、イミドを経由して開環モノアミド化する方法

や、アセチル化無水リンゴ酸と第一アミン又は第二アミンとを反応させる方法等によって製造することができる。

【0019】本発明の洗浄剤組成物は上記のリンゴ酸モノアミド類混合物を含む界面活性剤を含有する。本発明の洗浄剤組成物は、液状(溶液状、乳化状、分散状を含む)、ゲル状、ペースト状、粉末状、固形状、エアゾール状等の任意の剤型、形態の製品とすることができる。

【0020】また、本発明の洗浄剤組成物は、肌マイルド性に優れていることから、ボディシャンプー、石鹸(浴用石鹸、化粧石鹸)、シャンプー(毛髪用)等のように、肌や毛髪を直接洗浄する洗浄剤として好適である。また、食器洗い用洗浄剤のような台所用洗浄剤、浴室用洗浄剤、木質表面用洗浄剤等の硬表面洗浄剤などのように、スポンジなどに洗浄剤を取って使用し、使用時に洗浄剤が手に触れる形で用いられる洗浄剤にも、本発明の洗浄剤組成物は好適に使用できる。

【0021】本発明の洗浄剤組成物中への上記のリンゴ酸モノアミド類混合物を含む界面活性剤の配合量は、洗浄剤の剤型、形態、用途によって異なるが、通常、液状組成物においては組成物中0.5~70重量%、粉末状組成物においては組成物中0.5~40重量%、ゲル状組成物においては組成物中0.5~60重量%、固形状組成物においては組成物中1~100重量%の範囲がそれぞれ適当である。

【0022】また、用途の面から見れば、本発明の洗浄剤組成物中への上記のリンゴ酸モノアミド類混合物を含む界面活性剤の配合量は、例えば、ボディシャンプーにおいては組成物中0.5~40重量%(好ましくは1~30重量%)、浴用石鹸や化粧石鹸等の固形石鹸においては組成物中4~100重量%(好ましくは60~95重量%)、シャンプーにおいては組成物中0.5~30重量%(好ましくは2~25重量%)、硬表面洗浄剤においては組成物中0.5~25重量%(好ましくは1~20重量%)、台所用洗浄剤においては組成物中0.5~25重量%(好ましくは2~20重量%)の範囲がそれぞれ適当である。

【0023】また、本発明の洗浄剤組成物には、上記のリンゴ酸モノアミド類混合物を含む界面活性剤の他、他の界面活性剤、金属イオン封鎖剤、カチオン化ポリマー、ビルダー類、保湿剤、粘度調整剤、防腐剤、抗炎症剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、殺菌剤、水溶性高分子化合物、水溶性無機塩類、pH調整に用いられる有機及び無機化合物、パール光沢剤、色素、香料等を任意の割合で配合することができる。

【0024】一例を挙げると、他の界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩、スルホコハク酸モノ(ジ)アルキル(アルケニル)エステル系界面活性剤、アルキルリン酸エステル系界面活性

剤、アミノ酸系界面活性剤、タウレート系界面活性剤、高級脂肪酸塩等のアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、アルキルポリグリコシド、アルキルグルコシドエステル、アルキルグルカミド等の非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

【0025】金属イオン封鎖剤としては、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、ジグリコール酸等の低分子量の多価カルボン酸及びそのアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウム塩等が

【0026】カチオン化ポリマーとしては、塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アリルアミド共重合体、カチオン化セルロース、カチオン化グァーガム、アジピン酸ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチルトリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール・エピクロルヒドリン・牛脂アルキルアミン・ジプロピレントリアミン縮合物等が挙げられる。

【0027】

【実施例】次に実施例および参考例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。尚、以下の例において、「%」は「重量%」である。

【0028】尚、生成物の組成分析に使用されたNMRとHPLCとGCの条件を以下に示す。

【0029】NMR：揮発性が小さく熱により変化しやすい反応生成物が分析対象である。

日本電子（株）製300MHz核磁気共鳴型測定装置  
使用溶媒：ジメチルスルホキシド-d<sub>6</sub>、メタノール-d<sub>4</sub>

【0030】GC：揮発性が大きく、熱分解しにくいジアミドと原料アミンが分析対象である。

カラム：「Ultra1（HEWLETT PACKARD）」直径0.2mm×25mm×0.11μm

温度：Column：50℃（0min）→（15℃/min）→300℃（8min）

Inj.：300℃

Det.：FID 320℃

【0031】HPLC：アミド結合をもつ化合物が分析対象である。

カラム：「Inertsil ODS-3」、直径4.0mm×100mm×3μm（GLサイエンス（株）製）

移動相：アセトニトリル/水=6/4 25mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

流速：1.0mL/min

検出：UV 210nm

【0032】合成例1

攪拌機、温度計、還流管を備えた1リットル四ツ口フラスコ中に、リンゴ酸88.5g及び1,4-ジオキサン

88.5gを仕込み、徐々に90℃まで加温した。リンゴ酸が溶解した後、ラウリルアミン111.2gを10分間で滴下した。105℃付近で系が均一になった後さらに加温し、130℃で還流しながら6時間反応させた後、水を加え室温まで冷却させた。反応物をエーテル抽出して水で洗浄し、洗浄後のエーテル層からエーテルを減圧留去し、ヘキサン650ml及び2-プロパノール30mlを加えて系を還流させた。不溶物を熱時濾過して除いた後、室温まで冷却し、析出した結晶を濾別して減圧乾燥しリンゴ酸イミドを得た。

【0033】ジムロート管を接続した1リットルナスフラスコに、得られたリンゴ酸イミド80.4gと2-プロパノール80gを仕込み、50～60℃に保ちながら攪拌した。30%NaOH水溶液50.0gを約30分間かけて滴下し、その後4時間熟成した。室温まで冷却し、析出した結晶を加圧濾過して濾別した後、2-プロパノールで洗浄して、白色結晶を得た。この結晶を水800mlに溶解し、50℃に加温してから4N塩酸水溶液をpH=2になるまで加えた。生成物をエーテル抽出して取り出した後、水で洗浄し、エーテルを減圧留去した。さらにアセトン500mlを加え、還流溶解させた後不溶物を熱時濾過し、濾液を緩やかに攪拌しながら室温まで徐々に冷却した。3時間放置後、析出した結晶を減圧濾過し、アセトンで洗浄後、減圧乾燥してリンゴ酸モノアミドを得た。

【0034】合成例2

攪拌機、温度計、還流管を備えた3リットル四ツ口フラスコ中に、無水酢酸306g（3モル）、リンゴ酸201g（1.5モル）を仕込み、攪拌混合しながら硫酸0.1gを、反応温度70℃に保ちつつ滴下した。仕込み後、70℃で2時間攪拌した。続いて、500gのn-ヘキサンで希釈したラウリルアミン278g（1.5モル）を、氷冷しながら滴下した。滴下終了後、70℃で0.5時間攪拌の後、反応液を室温で終夜放置した。

【0035】固化した反応液にn-ヘキサンを加え分散させた後、減圧濾過した。さらに洗浄溶媒を水とし、同様の操作を行なった。得られた濾過ケーキをバットにかけ、減圧乾燥を行ないアセチルリンゴ酸モノアミドを得た。

【0036】上記反応で得られたアセチルリンゴ酸モノアミド400gを水2500gに分散させた後、30%KOH水溶液440gを反応温度50℃に保ちつつ滴下した。滴下終了後、室温で終夜放置した。

【0037】続いて40℃で1N塩酸水溶液2350gを滴下し、pH=2に合わせた後、2時間攪拌し懸濁した反応液を減圧濾過した。得られた濾過ケーキをバットにかけ、減圧乾燥を行なった。

【0038】上記反応で得られたリンゴ酸モノアミド50gを60℃に加温したメタノール500gに溶解した後、熱時濾過し、室温にて終夜放置した。析出した結晶

を減圧濾過し、得られた結晶をn-ヘキサンに分散させ、減圧濾過し、得られた結晶をバットにあげ、減圧乾燥を行ないリンゴ酸モノアミドを得た。

#### 【0039】実施例1

合成例1で合成したリンゴ酸モノアミドを使用して、以下に示す溶解性試験、洗浄性試験及びすすぎ性試験を行なった。リンゴ酸モノアミドの $\alpha$ -体と $\beta$ -体の重量比率とともに、結果を表1に示す。

#### 【0040】溶解性試験

水溶液中1%の濃度になるように調製し、60℃で溶解後、順に、-20℃10時間、3℃で4時間、-20℃で2時間、3℃で4時間、-20℃で1日間放置した。その後、4時間に1℃の割合で加温して、溶解する温度を溶解温度とした。溶解性は溶解温度30℃以上を×、溶解温度25℃以上30度未満を△、溶解温度25℃未満を○として評価した。

#### 【0041】洗浄性試験

水溶液中1%の濃度になるように調製し、容量100mlのエプトン管に10mlを入れ、10秒間に20回振とうし、静置して1分後の泡高を測定した。泡高が80ml以上を○、50ml以上80ml未満を△、50ml未満を×として評価した。

#### 【0042】すすぎ性試験

水溶液中1%の濃度になるように調製し、5mlを手に取り、手洗いによってすすぎ性を評価した。すすぎ性の評価基準は以下の通りである。

5点：かなりさっぱり

4点：さっぱり

3点：ややヌルつく

2点：かなりヌルつく

1点：非常にヌルつく

#### 【0043】実施例2

合成例1で合成したリンゴ酸モノアミドと合成例2で合成したリンゴ酸モノアミドとを98：2（重量比）の割合で混合したものを使用して、実施例1と同様の評価試験を行なった。リンゴ酸モノアミドの $\alpha$ -体と $\beta$ -体の重量比率とともに、結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例3

合成例1で合成したリンゴ酸モノアミドと合成例2で合成したリンゴ酸モノアミドとを54：46（重量比）の割合で混合したものを使用して、実施例1と同様の評価試験を行なった。リンゴ酸モノアミドの $\alpha$ -体と $\beta$ -体の重量比率とともに、結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例4

合成例1で合成したリンゴ酸モノアミドと合成例2で合成したリンゴ酸モノアミドとを20：80（重量比）の割合で混合したものを使用して、実施例1と同様の評価試験を行なった。リンゴ酸モノアミドの $\alpha$ -体と $\beta$ -体の重量比率とともに、結果を表1に示す。

#### 【0046】実施例5

合成例2で合成したリンゴ酸モノアミドを使用して、実施例1と同様の評価試験を行なった。リンゴ酸モノアミドの $\alpha$ -体と $\beta$ -体の重量比率とともに、結果を表1に示す。

#### 【0047】

#### 【表1】

	$\alpha$ -体： $\beta$ -体	溶解性	洗浄性	すすぎ性
実施例1	92：8	×	○	5点
実施例2	90：10	○	○	5点
実施例3	50：50	○	○	5点
実施例4	20：80	○	○	5点
実施例5	0：100	×	○	5点

フロントページの続き

(72)発明者 富所 進

東京都墨田区本所一丁目3番7号ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AC641 AC642 CC23

4D077 AA04 AA09 AB10 AB11 AB12

BA07 BA13 CA03 CA12 CA13

DC12Y DC26Y DC32Y DC48Y

4H003 AB06 FA02

4H006 AA03 AB70 BN10 BS10 BS70

BT12 BV22

